

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018030301

韩东晖, 李瑛, 任秀文, 等. 紫外光强化铁离子循环活化 PS 氧化苯胺[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2247-2256.

HAN Donghui, LI Ying, REN Xiuwen, et al. Enhanced oxidation of aniline by persulfate via cycling of ferrous ions in the presence of UV irradiation[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2247-2256.

紫外光强化铁离子循环活化 PS 氧化苯胺*

韩东晖^{1,2,3**} 李 瑛^{2,4} 任秀文^{1,3} 吴仁人^{1,3} 李开明^{1,3} 应光国⁵

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640;
3. 广东省水与大气污染防治重点实验室, 广州, 510655; 4. 中国科学院大学, 北京, 100049;
5. 华南师范大学环境研究院, 广州, 510006)

摘 要 研究了草酸铁离子($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$)在 UV 光照条件下的铁离子循环转化过程及其强化过硫酸钠(PS)活化氧化苯胺的机理,考察了 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度和初始 pH 对 PS 活化及苯胺氧化效果的影响.研究表明,在 UV 光照条件下, $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 溶液在初始 pH 值为 3 时, Fe^{2+} 的转化率最高可达到 96%, 远高于柠檬酸铁铵和氯化铁体系, 但反应过程中草酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)会发生分解并引起 pH 升高, 导致 Fe^{2+} 转化率急剧下降; Fe^{2+} 循环转化过程对 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系强化 PS 活化的作用远大于 UV 光照直接活化 PS 过程, 对 PS 活化分解率的贡献达到 79%; 初始 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度决定了 Fe^{2+} 循环转化的最大浓度并显著影响 PS 的活化效果, 当 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 初始浓度从 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐提高到 0.50 、 0.75 、 $1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PS 活化分解速率不断增大, 但当浓度高于 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的竞争作用显著增强, 导致苯胺的氧化效果出现降低; 中碱性条件不利于 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系发生光化学反应生成 Fe^{2+} , 但在其活化 PS 过程中, 由于 PS 分解引起 pH 下降, 在初始 pH 为 7 和 9 时 PS 仍可被有效活化, PS 分解率可分别达到 86% 和 68%.

关键词 紫外光, 草酸铁, 铁循环, 过硫酸盐, 氧化.

Enhanced oxidation of aniline by persulfate via cycling of ferrous ions in the presence of UV irradiation

HAN Donghui^{1,2,3**} LI Ying^{2,4} REN Xiuwen^{1,3} WU Renren^{1,3}
LI Kaiming^{1,3} YING Guangguo⁵

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou, 510655, China;
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;
3. Key Lab of Water & Air Pollution Control of Guangdong Province, Guangzhou, 510655, China;
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;
5. Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: The mechanisms of ferrous ion cycling and its performance in promoting the oxidative degradation of aniline by sodium persulfate (PS) in the presence of UV irradiation and ferric oxalate ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$) were studied. The effects of initial $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentration and pH on PS activation and degradation of aniline were also investigated. It was indicated that the conversion efficiency of Fe^{2+} was as high as 96% in the solution with initial pH of 3 and $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

2018 年 3 月 3 日收稿 (Received: March 3, 2018).

* 广东省自然科学基金(2016A030310021)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(PM-zx703-201602-058)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province(2016A030310021) and Special Basic Research Fund for Central Public Research Institutes (PM-zx703-201602-058).

** 通讯联系人, Tel: 020-29119817, E-mail: handonghui@scies.org

Corresponding author, Tel: 020-29119817, E-mail: handonghui@scies.org

concentration of $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ under UV irradiation, which was much higher than those of ammonium ferric citrate and ferric chloride solution under identical conditions. However, the decomposition of oxalate ion and the induced pH increase led to the sharp decrease of Fe^{2+} conversion efficiency. The process of Fe^{2+} conversion played a much more significant role on promoting the PS activation than direct activation process via UV irradiation in $\text{UV}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ systems, contributing up to 79% of the PS activation. The initial $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentration determined the maximum concentrations of generated Fe^{2+} and affected the PS activation significantly. When the concentration increased from $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ to 0.50 , 0.75 and $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the efficiency of PS activation increased accordingly. But when the ferric oxalate concentration was higher than $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the enhanced competition of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ for sulfate radicals led to a lower oxidation efficiency of aniline. Neutral and alkaline environments were not conducive to the Fe^{2+} generation via photochemical reaction in the $\text{UV}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ systems. However, PS activation efficiency could reach as high as 86% and 68% at pH 7 and pH 9, respectively, which was due to the induced pH decline along with the PS decomposition.

Keywords: UV irradiation, ferric oxalate, ferrous ions cycling, persulfate, oxidation.

近年来,随着高级氧化技术的不断发展,基于过硫酸盐活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术受到人们的广泛关注,并已被众多学者用于土壤污染原位修复^[1]和水体有机污染物的氧化去除^[2].国内外研究者采用了过渡金属^[3]、热^[4]、光^[5]、碱^[6]等多种方式活化过硫酸钠(PS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物.其中,过渡金属 Fe^{2+} 活化被认为是最经济有效的过硫酸钠(PS)活化方法^[7].但是研究同时发现 Fe^{2+} 活化 PS 过程非常迅速,且在反应初期即被快速消耗并转化为 Fe^{3+} ,导致 PS 活化过程持续效果较差^[3].针对上述问题,国内外研究者采用了分次投加 Fe^{2+} ^[3,8] 和络合剂络合 Fe^{2+} 等方式,利用铁氧化物^[9]或硫化物^[10]、零价铁(Fe^0)^[11]、有机金属骨架材料(MOFs)^[12]等含铁非均相催化材料,有效地调控了 Fe^{2+} 的反应速率,提高了 PS 持续活化效果,然而上述方法并未彻底解决 Fe^{3+} 不断累积导致 PS 活化效果逐渐降低的问题,同时非均相催化反应过程中反应物的扩散及固液传质效率等方面与均相反应相比仍存在一定差距.因此,有研究者尝试采用硫代硫酸钠^[3,13]、羟氨^[14]等还原性物质促进反应过程中产生的 Fe^{3+} 不断还原为 Fe^{2+} ,从而提高 Fe^{2+} 活化 PS 的持续效果,但是还原性试剂自身对氧化剂及氧化活性物种具有强烈的竞争作用,导致大量氧化剂及活性自由基被消耗并影响污染物的去除效率.此外,有研究者^[15]采用电辅助的方式促进反应体系中铁循环过程,显著提高了 Fe^{2+} 活化 PS 的效果,但是该方法对反应条件要求较为苛刻.众多研究表明,在基于铁离子活化 PS 的反应过程中,同步实现 Fe^{2+} 反应速率的调控和促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化过程是提高 PS 持续活化能力的关键.

有研究^[16]指出, Fe^{3+} 的羧酸络合物具有较好的光化学活性,通过光照激发,可促进络合配体向 Fe^{3+} 的电子转移过程,从而引起 Fe^{3+} 的还原.为此,本研究尝试采用 UV 光照射草酸络合铁离子来强化 PS 活化过程,研究了铁离子的循环转化过程及其对 PS 活化和苯胺氧化效果的影响.

1 材料和方法 (Materials and methods)

1.1 主要试剂

草酸高铁铵($(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸铁铵($(\text{NH}_4)_3\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化物($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, DMPO, 97%)均购自阿拉丁化学试剂有限公司,过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)购自天津市科密欧化学试剂有限公司,1,10-邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碘化钾(KI)购自天津市天大化学试剂厂,所有试剂均为分析纯.

1.2 实验仪器

电子顺磁共振波谱仪(EMX-8/2.7C,德国 BRUKER)、高效液相测谱仪(LC-20A,日本 Shimadzu)、紫外可见分光光度计(UV-2310 II,上海天美科技有限公司)、低压汞灯(15 W, $44 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, Philips)、pH

仪(pH510,美国 Eutech).

1.3 实验方法

1.3.1 铁离子转化实验

将 100 mL 所需浓度的草酸高铁铵、柠檬酸铁铵、氯化铁溶液分别加入 3 个 150 mL 的石英烧杯中,将石英烧杯置于低压汞灯下方,控制液面与光源垂直距离为 5 cm,开启紫外灯反应开始计时,在预设时间取样并立即测定溶液中的 Fe^{2+} 浓度.在不同草酸高铁铵浓度或 pH 条件下的 Fe^{2+} 转化实验过程与上述方法类似,并预先使用 NaOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 H_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液调节至所需 pH 值.

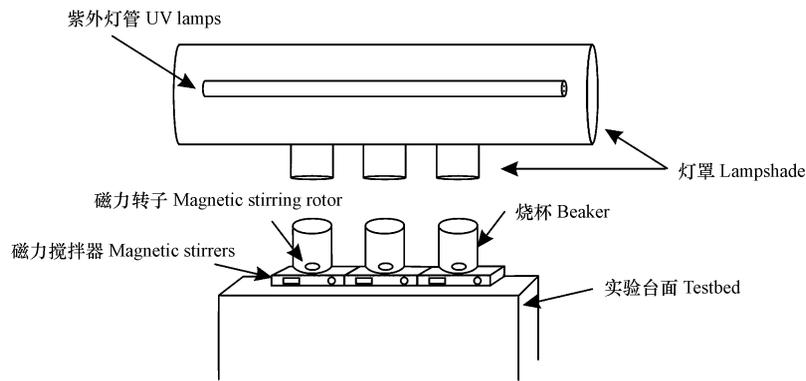


图 1 光化学反应实验装置图

Fig.1 Illustration of photochemical reaction device

1.3.2 活化 PS 氧化苯胺实验

将 50 mL 所需浓度的草酸高铁铵(柠檬酸铁铵或氯化铁)溶液与 25 mL 所需浓度的苯胺溶液混合加入到 150 mL 石英烧杯中,搅拌混合均匀,随后向该溶液中加入 25 mL 所需浓度的 PS 储备液并使用 NaOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 H_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液调节混合溶液至所需 pH 值.将石英烧杯置于低压汞灯下方,控制液面与光源垂直距离为 5cm.开启紫外灯,苯胺的氧化反应立即开始进行,在预设时间取样并进行 PS 和苯胺浓度检测.在无草酸高铁铵的实验中使用相应体积的蒸馏水代替,无 UV 光照条件时关闭紫外灯.

1.4 检测分析方法

按照 Liang 等^[17]提出的 KI 显色法测定 PS 浓度;采用邻菲罗啉显色法^[18]测定 Fe^{2+} 的浓度;采用高效液相色谱法(LC-20A 型 HPLC,日本岛津)检测草酸根离子浓度和苯胺浓度,其中草酸根离子采用 Zhou 等提出的检测方法^[19],苯胺测定条件为:反相 C-18 柱($5 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}$),流动相为乙腈/水(V/V)=55/45,柱温为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,流速为 $0.50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,紫外检测波长为 231 nm,苯胺的出峰时间在 7.7 min 附近.本研究定义苯胺氧化率为苯胺浓度降低值与苯胺初始浓度的比值,计算方法如式(1),式中, $c[\text{苯胺}]_0$ 和 $c[\text{苯胺}]_t$ 分别表示苯胺初始浓度和反应 t 时间后的浓度.

$$\text{苯胺氧化率}(\%) = \frac{c[\text{苯胺}]_0 - c[\text{苯胺}]_t}{c[\text{苯胺}]_0} \quad (1)$$

使用 DMPO 作为自由基的捕捉剂,采用电子自旋共振波谱法(electron spin resonance, ESR)检测自由基^[20],检测条件如表 1.

表 1 ESR 检测条件

Table 1 ESR determination conditions

中心场(Center field)	3520 G	接收增益(Receiver gain)	7.96×10^4
扫描宽度(Sweep width)	100 G	转换时间(Conversion time)	40.96 ms
微波频率(Microwave frequency)	9.866 GHz	调制幅度(Modulation amplitude)	1.00 G
微波功率(Microwave power)	6.379 mW	时间常数(Time constant)	16.84 ms
调制频率(Modulation frequency)	100 kHz	扫描时间(Sweep time)	41.943 s

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同体系中铁离子循环转化过程

草酸高铁铵、柠檬酸铁铵及氯化铁等 3 种溶液在 UV 光照条件下的 Fe^{2+} 产生情况如图 2 所示. 在 Fe^{3+} 初始浓度均为 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 溶液中 Fe^{2+} 浓度最高可达 $0.72 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 转化率达到 96%. 在柠檬酸铁铵溶液中, Fe^{2+} 仅在反应前 30 min 产生, 随后进入缓慢的增长期, 浓度最高仅为 $0.14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 氯化铁溶液中也产生了较低浓度的 Fe^{2+} , 这是因为反应体系中形成了具有较弱光化学活性的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, 并在 UV 光照条件下产生了 OH^- 向 Fe^{3+} 的电子转移, 从而生成了 Fe^{2+} [21-23].

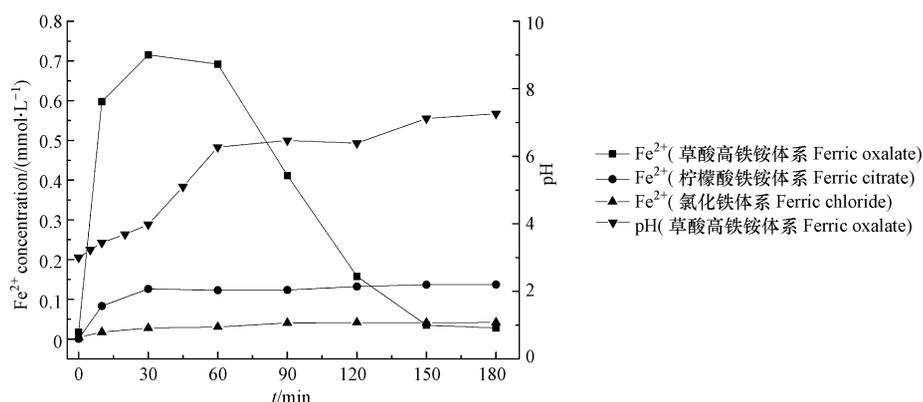


图 2 不同反应体系中 Fe^{2+} 浓度变化趋势

(反应条件: $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{柠檬酸铁铵}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{氯化铁}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.2 Variation of Fe^{2+} concentrations in different reaction systems

(Reaction condition: $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ferric citrate}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ferric chloride}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

此外, 结果显示 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 溶液中 Fe^{2+} 浓度经历了快速增加、缓慢变化和快速降低的 3 个阶段, 表明反应过程中 Fe^{2+} 生成速率和消耗速率在不断发生变化. 反应过程中 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 溶液的 pH 检测结果显示, 由于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 不断分解并消耗溶液中的 H^+ , 导致溶液 pH 总体呈上升趋势, 且 pH 发生明显变化的时间拐点与 Fe^{2+} 浓度发生显著变化的时间拐点存在显著的相关性, 说明 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 分解及 pH 升高对 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 光化学反应生成 Fe^{2+} 过程产生了显著影响. 另外, 有研究 [24,25] 指出 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 在光化学反应过程中, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 能够通过链式反应转化成为 C_2O_4^- 和 CO_2^- , 并进而与 O_2 反应生成 H_2O_2 . 由于光化学反应过程中同时产生了 Fe^{2+} , 因而会发生 Fenton 反应. 为此, 本研究采用 ESR 技术对反应溶液进行了自由基定性检测, 并通过 ESR 图谱 (如图 3) 超精细分裂常数分析, 获取到 $\cdot\text{OH}$ 的 DMPO 加合物信号 (DMPO-OH: AN = 14.96, AH = 14.78), 从而间接验证了本研究中发生了上述 Fenton 反应. 综上所述, 推测 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中 Fe^{2+} 的变化过程为: 在初始 10 min 内由于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度较大, 光化学反应生成 Fe^{2+} 的速率较高, 且远大于 Fe^{2+} 的消耗速率, 因此 Fe^{2+} 迅速积累; 但随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生分解, Fe^{2+} 的转化速率逐渐降低, 且 pH 同步升高显著降低了光化学反应生成 Fe^{2+} 速率并促进 Fe^{2+} 与 OH^- 结合加速向 Fe^{3+} 转化, 同时 Fe^{2+} 因不断参与 Fenton 反应产生消耗, 最终导致 Fe^{2+} 浓度变化过程趋缓; 而随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 不断发生分解和溶液 pH 进一步升高, Fe^{2+} 的消耗过程逐渐占据主导, 导致 Fe^{2+} 浓度出现急剧下降.

2.2 不同反应体系中 PS 活化氧化苯胺

不同反应体系中 PS 活化和苯胺氧化的效果如图 4 所示. 在未采用 UV 光照的反应体系中, PS 活化并不明显, 但在引入 UV 光照后, 由于 UV 直接活化和 Fe^{2+} 持续循环转化对 PS 活化过程的协同强化作用, PS 在反应 180 min 后可被完全活化分解. 而在仅有 UV 光照的对照体系中, 反应 180 min 时 PS 活化分解率仅为 21%. 因此, 可近似认为在 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中由于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 参与引起的 PS 活化分解量达到 79%, 远高于 UV 光照直接活化作用引起的 PS 活化分解量. 由此推断, 铁离子的循环转化过程是

UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系强化 PS 活化的最主要原因.此外,柠檬酸铁铵和氯化铁体系中 PS 活化分解结果与 UV/PS 体系比较接近,均远低于 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ /PS 体系,结合 Fe^{2+} 转化实验结果可以发现,上述两个体系中的 PS 活化主要是 UV 光照直接活化作用.

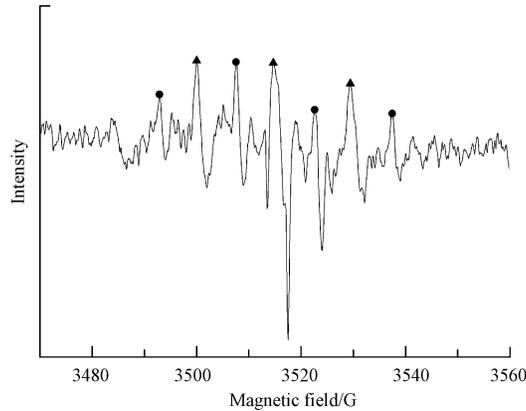


图 3 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 溶液中自由基的 ESR 图谱

(● DMPO-OH 加合物,▲ DMPO 中的杂质)

Fig.3 ESR spectrum of DMPO-OH spin adducts in the UV-ferric oxalate reaction system

(● DMPO-OH adduct,▲ impurity in DMPO)

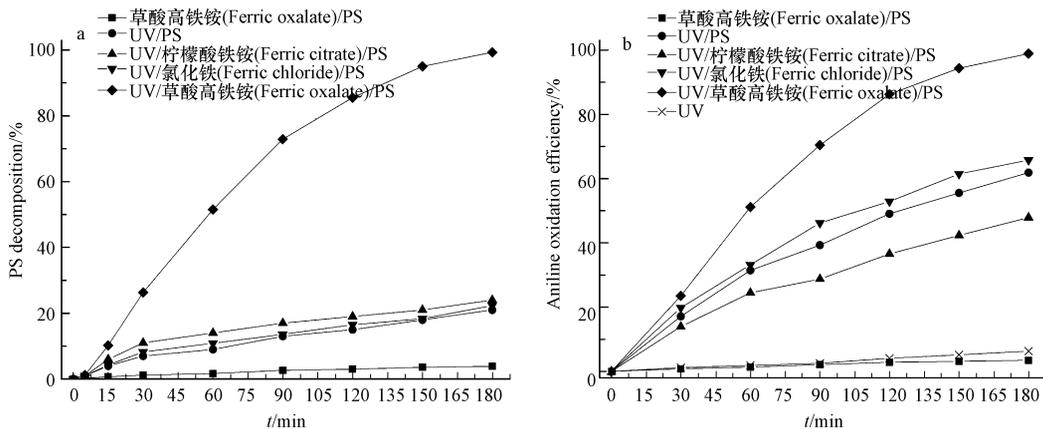


图 4 不同反应体系中 PS 分解率(a)和苯胺氧化率(b)的变化趋势

(反应条件: $\text{pH}=3$, $[\text{PS}]_0=5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{苯胺}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[\text{柠檬酸铁铵}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{氯化铁}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.4 (a) PS decomposition (b) aniline oxidation efficiency in various reaction systems

(Reaction condition: $\text{pH}=3$, $[\text{PS}]_0=5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{aniline}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[\text{Ferric citrate}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ferric chloride}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

苯胺氧化率结果显示,反应 180 min 时,由于 PS 活化分解率较低,UV/PS、柠檬酸铁铵和氯化铁等体系中的苯胺氧化率分别为 62%、42% 和 66%,均低于 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ /PS 反应体系(100%),但是与 PS 分解率存在显著差距不同,苯胺氧化率的差距明显缩小.同时,柠檬酸铁铵体系中 PS 分解率虽然高于 UV/PS 体系,但是苯胺氧化率却更低.上述结果是因为在有机羧酸络合铁离子活化 PS 反应体系中,有机络合剂与苯胺之间存在对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的竞争(如式(2))^[26],降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 用于氧化苯胺的效率.同时在 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中,由于生成的 Fe^{2+} 浓度较高,虽然活化 PS 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自身以及 Fe^{2+} 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭作用也会显著加强(如式(3)、(4))^[3,27],从而影响了苯胺的氧化速率.此外,研究发现氯化铁反应体系中的苯胺氧化率高于 UV/PS 体系,且两者苯胺氧化率的差距相比 PS 分解率的差距更加明显,这可能是因为在反应体系中较高浓度的 Cl^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应生成了强氧化性的 $\cdot\text{Cl}$ 和 $\cdot\text{Cl}_2$ ^[28-29],协同强化了苯胺的氧化分解.



另外,有研究^[30]表明苯胺在 UV 光照条件下可以发生光解,本研究实验结果显示,0.75 mmol·L⁻¹的苯胺在反应 180 min 后的光解率仅为 7%,由此推测在 UV/Fe(C₂O₄)₃³⁻/PS 反应体系中,光解作用对苯胺去除的贡献较小.同时,由于不同体系中 PS 活化分解与苯胺去除效果之间存在显著的相关性,因此与反应过程中可能存在的 Fenton 氧化等作用机制相比,PS 活化氧化机制对苯胺去除发挥了更大的作用,且在此过程中,Fe²⁺ 循环转化作用比 UV 直接光活化作用能更有效地提高 PS 活化效率.

2.3 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度对 PS 活化氧化苯胺的影响

研究了浓度分别为 0.25、0.50、0.75、1.00 mmol·L⁻¹的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 溶液中 Fe²⁺ 转化过程,结果如图 5 所示.随着初始 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度的增加,转化生成的 Fe²⁺ 最大浓度也逐渐增加,但在不同初始浓度的反应体系中,Fe²⁺ 的最高转化率差别较小,均可达到 90% 以上.然而在 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度为 0.25 mmol·L⁻¹ 的体系中,Fe²⁺ 浓度及转化率下降的速率明显低于其他体系,并且在反应进行 150 min 后,Fe²⁺ 浓度及转化率均高于其他反应体系.图 5(c) 中的 pH 变化过程显示,Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度为 0.25 mmol·L⁻¹ 的反应体系中,pH 达到峰值之后,并未像其他反应体系一样继续上升,相反却出现了持续降低的趋势.这是由于初始的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度较低,C₂O₄²⁻ 此时已被快速分解,pH 增加的趋势小于较高浓度的反应体系,而同时溶液中的铁离子不断发生水解反应(如式(5)–(7))产生 H⁺,从而导致 pH 出现下降.由于 pH 始终处于酸性环境,Fe²⁺ 因 pH 较高发生向 Fe³⁺ 转化的速率也低于其他体系.

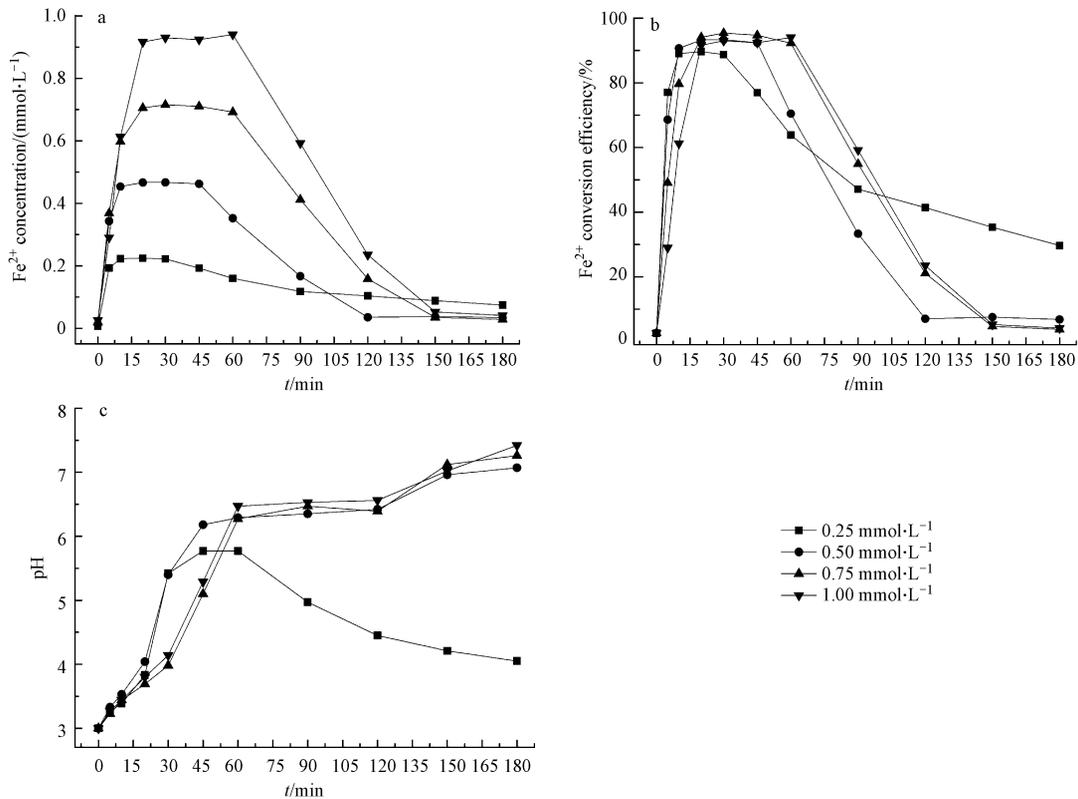
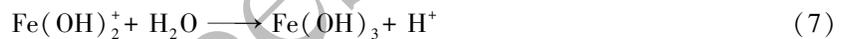
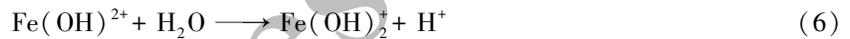


图 5 不同初始浓度 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 反应体系中 (a) Fe²⁺ 浓度 (b) Fe²⁺ 转化率 (c) pH 的变化
(反应条件: 初始 pH=3)

Fig.5 Variation of (a) Fe²⁺ concentration (b) Fe²⁺ conversion efficiency (c) pH in reaction systems with different initial concentrations of ferric oxalate
(Reaction condition: pH=3)

上述 4 种不同初始 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度条件下的 PS 活化以及苯胺氧化结果如图 6 所示.随着初始 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度的增加,由于光化学反应生成的最高 Fe^{2+} 浓度逐渐增大,PS 的分解率不断提高.当 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 初始浓度达到 0.75 、 $1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PS 分别在反应 180 、 120 min 后可被完全活化分解,但苯胺氧化率分别为 74% 、 66% ,并未随 PS 分解速率的增大而升高.这是因为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的竞争作用会随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的升高而不断加强,同时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自身以及 Fe^{2+} 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭作用也会随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度及 PS 活化效果的提高而加强,两方面作用共同导致了高浓度 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中苯胺氧化效率不升反降.因此,在有机络合剂络合铁离子活化 PS 反应体系中,应综合 PS 活化及苯胺氧化效果确定络合剂用量,在本研究实验条件下,最优的络合剂浓度是 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

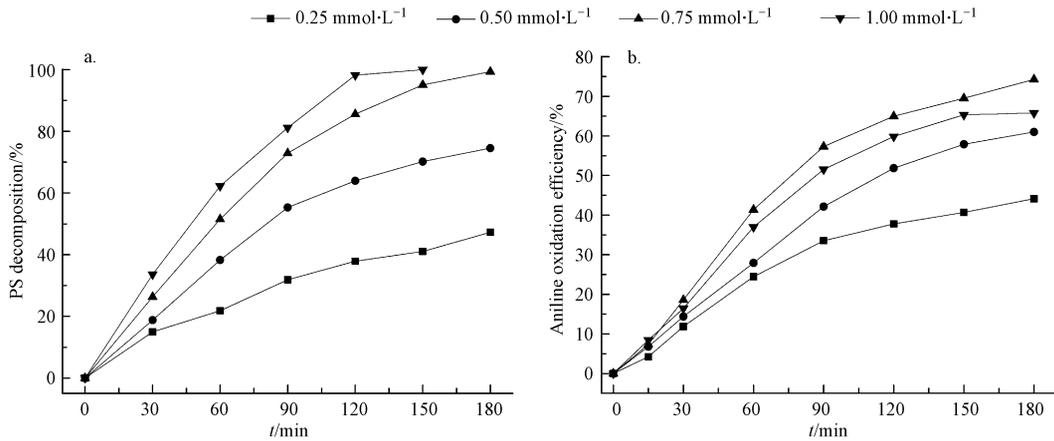


图 6 不同 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度反应体系中 PS 分解率和苯胺氧化率变化趋势

(反应条件: $\text{pH}=3$, $[\text{PS}]_0=5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{苯胺}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.6 (a) PS decomposition (b) aniline oxidation efficiency in reaction systems with different $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentrations

(Reaction condition: $\text{pH}=3$, $[\text{PS}]_0=5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{aniline}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.4 初始 pH 对 PS 活化氧化苯胺的影响

前述研究发现 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 光化学反应过程会导致 pH 升高,并显著影响光化学反应生成 Fe^{2+} 过程.因此,为了研究初始 pH 对 $\text{UV}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系活化 PS 氧化苯胺的影响,首先对 pH 值分别为 3 、 5 、 7 、 9 条件下的 Fe^{2+} 转化过程进行研究.结果显示(如图 7).

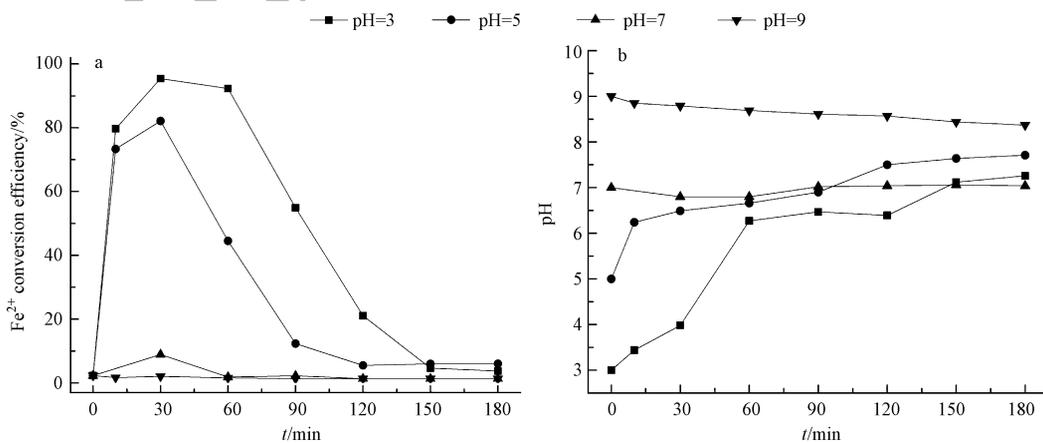


图 7 不同初始 pH 条件下 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中(a) Fe^{2+} 转化率(b) pH 的变化

(反应条件: $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.7 Variation of (a) Fe^{2+} conversion efficiency (b) pH in reaction systems with different initial pH values

(Reaction condition: $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0=0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

酸性条件下的铁离子循环转化作用较强,当初始 pH 值为 3 和 5 时, Fe^{2+} 的最高转化率分别达到 95% 和 82%, 而当初始 pH 值为 7 和 9 时, Fe^{2+} 的最高转化率极低, 且当初始 pH 值为 9 时, 反应体系中几乎无 Fe^{2+} 生成. 这是因为在不同初始 pH 条件下, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Fe^{3+} 会以 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等不同形式存在^[24,31], 而较高的初始 pH 条件下, 铁离子更倾向于形成 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等, 不利于形成具有更强光化学活性的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, 从而降低了反应体系光化学反应活性及 Fe^{2+} 生成速率.

在此基础上, 对比研究了初始 pH 值分别为 3、5、7、9 条件下, UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 活化 PS 氧化苯胺的过程. 如图 8 所示, 在酸性条件下 PS 活化和苯胺效率更高, 反应 180 min 时, PS 和苯胺均可被完全分解. 这主要归因于酸性条件更有利于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系发生光化学反应生成 Fe^{2+} . 然而, 当初始 pH 值为 7 和 9 时, 虽然研究表明此时 Fe^{2+} 转化率极低, 但此时 PS 仍可被有效活化, 且分别在反应 30 min 和 60 min 后, PS 的活化速率出现增加.

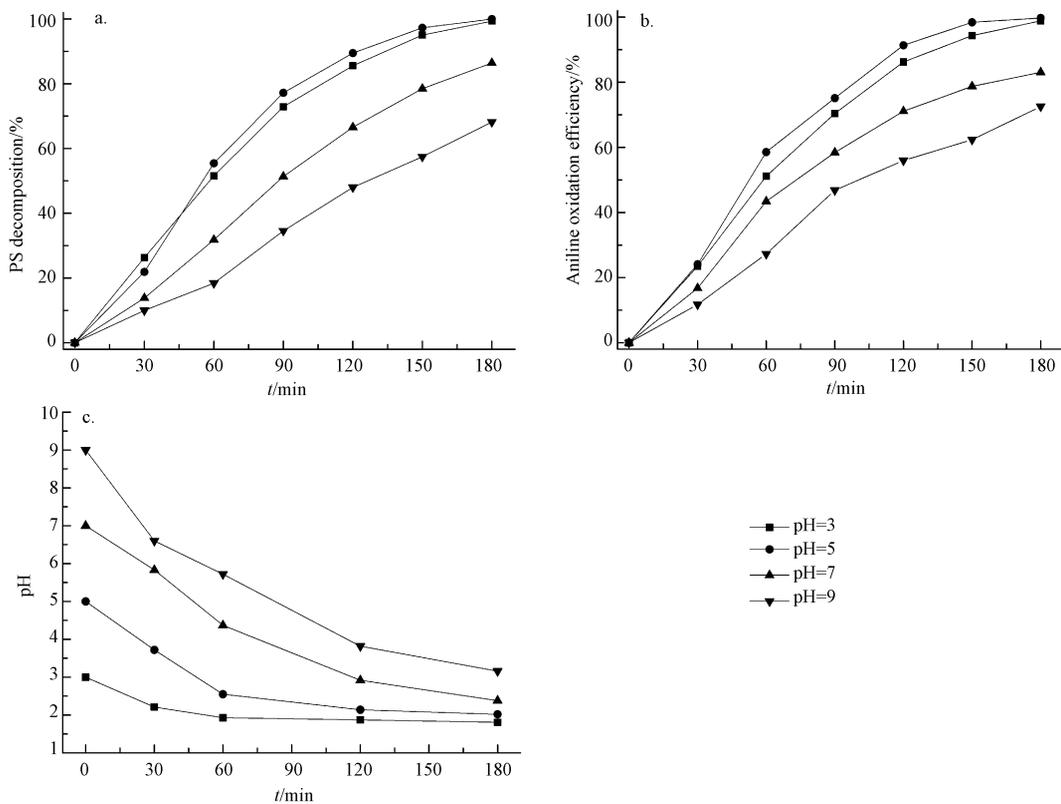


图 8 不同初始 pH 条件下 PS 分解率、苯胺氧化率及 pH 变化趋势

(反应条件: $[\text{PS}]_0 = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0 = 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{苯胺}]_0 = 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.8 (a) PS decomposition (b) aniline oxidation efficiency (c) pH variation in reaction systems with different initial pH values

(Reaction condition: $[\text{PS}]_0 = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0 = 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{aniline}]_0 = 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

对反应体系的 pH 进行同步检测(如图 8(c))发现, 由于本研究未对溶液 pH 进行缓冲控制, 反应过程中溶液 pH 逐渐下降, 当初始 pH 值分别为 3、5、7、9 时, 反应 60 min 和 180 min 时, pH 值分别下降到 1.93、2.55、4.37、5.47 和 1.81、2.02、2.38、3.16. 这是因为 PS 活化分解是一个 H^+ 释放过程^[32](如式(8)、(9)), 且该过程对 pH 降低的作用远大于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 分解过程对 pH 升高的作用. 由此推断在中碱性条件下, 反应前 60 min 主要通过 UV 光照直接活化分解 PS, 并导致反应体系 pH 降低, 从而促进了 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的形成和 Fe^{2+} 的转化, 最终强化了 PS 的活化分解. 此外, 虽然研究表明 pH=3 比 pH=5 更有利于 Fe^{2+} 生成, 应更有效活化分解 PS, 但当反应进行 60 min 后, 初始 pH=5 的反应体系中 PS 活化分解

率和苯胺氧化率均略高于 pH=3 的反应体系,这是因为初始 pH=3 的体系在反应过程中 pH 进一步降低到强酸性环境,同样不利于形成具有较强光化学活性的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ [24,31]。



3 结论 (Conclusion)

(1) UV 光照 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 溶液可有效促进 Fe^{2+} 的生成,且效率远高于柠檬酸铁铵和氯化铁溶液,但 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分解和 pH 的升高会导致 Fe^{2+} 转化效率下降。

(2) UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系可以有效活化 PS 氧化苯胺,且反应体系中铁离子的循环转化过程是促进 PS 活化的首要作用机制,并远高于 UV 直接活化的作用。

(3) 初始 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度决定了转化生成 Fe^{2+} 的最高浓度,随着初始 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度增加,转化生成的 Fe^{2+} 最大浓度越高,可更有效促进 PS 活化分解,但过高的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度会降低苯胺氧化率。

(4) UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 活化 PS 体系对 pH 具有较好的适应能力,即使在碱性条件下,依然可有效活化 PS 氧化苯胺。

参考文献 (References)

- [1] MEDINA R, DAVID GARA P M, FERN NDEZ-GONZ LEZ A J, et al. Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation[J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 518-530.
- [2] DEVI P, DAS UDALAI A K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. Science of the Total Environment, 2016, 571: 643-657.
- [3] LIANG C J, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1213-1223.
- [4] HUANG K C, COUTTENYE R AHOAG G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, 49(4): 413-420.
- [5] YANG S, WANG P, YANG X, et al. Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 552-558.
- [6] FURMAN O S, TEEL A LWATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [7] TAN C Q, GAO N Y, CHU W H, et al. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 95: 44-48.
- [8] JIANG X X, WU Y L, WANG P, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(7): 4947-4953.
- [9] ZHU L L, AI Z H, HO W K, et al. Core-shell Fe-Fe₂O₃ nanostructures as effective persulfate activator for degradation of methyl orange [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108: 159-165.
- [10] OH S Y, KANG S G, KIM D W, et al. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2-3): 641-646.
- [11] OH S Y, KANG S GCHI U P C. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3464-3468.
- [12] PU M, GUAN Z, MA Y, et al. Synthesis of iron-based metal-organic framework MIL-53 as an efficient catalyst to activate persulfate for the degradation of Orange G in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 82-92.
- [13] 张金凤, 杨曦, 郑伟, 等. 水体中 $\text{Fe}(\text{II})/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解敌草隆的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 15-18.
ZHANG J F, YANG X, ZHENG W, et al. Degradation of diuron by persulfate oxidation activated by ferrous ion in aqueous solution system [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(1): 15-18 (in Chinese).
- [14] ZOU J, MA J, CHEN L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) Cycle with hydroxylamine[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [15] ZHANG H, WANG Z, LIU C C, et al. Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250: 76-82.
- [16] KWAN C YCHU W. The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. Chemosphere, 2007, 67(8): 1601-1611.

- [17] LIANG C J, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [18] TAMURA H, GOTO K, YOTSUYANAGI T, et al. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III)[J]. *Talanta*, 1974, 21(4): 314-318.
- [19] ZHOU T, LIM T T, WU X H. Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands[J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2915-2924.
- [20] ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254: 228-235.
- [21] SUN Y F, PIGNATELLO J J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(2): 304-310.
- [22] SHIH Y J, SU H T, HUANG Y H. Photoelectro-Fenton mineralization of phenol through optimization of ferrous regeneration [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(9): 6184-6190.
- [23] SHAWAQFEH A T, AL MOMANI F A. Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy[J]. *Solar Energy*, 2010, 84(7): 1157-1165.
- [24] BALMER M E, SULZBERGER B. Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: Effects of pH and oxalate[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(14): 2418-2424.
- [25] ZUO Y, HOIGNE J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalate complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(5): 1014-1022.
- [26] HAN D, WAN J, MA Y, et al. New insights into the role of organic chelating agents in Fe(II) activated persulfate processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 425-433.
- [27] DENG J, SHAO Y, GAO N, et al. Zero-valent iron/persulfate (Fe⁰/PS) oxidation acetaminophen in water[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, 11(4): 881-890.
- [28] RAO Y F, QU L, YANG H, et al. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 23-32.
- [29] 王婷, 吴乾元, 王文龙, 等. 紫外线/氯高级氧化降解甲基异噻唑啉酮[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 21-26.
WANG T, WU W Y, WANG W L, et al. Degradation of methylisothiazolinone by UV/chlorine advanced oxidation process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1): 21-26(in Chinese).
- [30] ORGE C A, FARIA J L, PEREIRA M F R. Removal of oxalic acid, oxamic acid and aniline by a combined photolysis and ozonation process[J]. *Environ Technol*, 2015, 36(9): 1075-1083.
- [31] KUSIC H, PETERNEL I, UKIC S, et al. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 109-121.
- [32] LIN C C, WU M S. Degradation of ciprofloxacin by UV/S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 285: 1-6.